

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C09D 183/04, 5/25, H01L 21/312, H05K 3/46		A1	(11) 国際公開番号 WO00/12640
			(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04050		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, GB, NL)	
(22) 国際出願日 1999年7月28日(28.07.99)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平10/247430 1998年9月1日(01.09.98) 特願平11/96367 1999年4月2日(02.04.99)		JP	JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒210-0913 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 Kanagawa, (JP)			
(72) 発明者 ; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中島 昭(NAKASHIMA, Akira)[JP/JP] 小松通郎(KOMATSU, Michio)[JP/JP] 〒808-0027 福岡県北九州市若松区北塚町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)			

(54)Title: COATING FLUID FOR FORMING LOW-PERMITTIVITY SILICA-BASED COATING FILM AND SUBSTRATE WITH LOW-PERMITTIVITY COATING FILM

(54)発明の名称 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

(57) Abstract

A coating fluid capable of forming a silica-based coating film having a relative permittivity as low as 3 or below and a low density and excellent in resistance to oxygen plasma and suitability for other processings; and a substrate having a coating film having such properties. The coating fluid is characterized by comprising a polymer composition comprising (i) a polysiloxane which is a product of the reaction of fine silica particles with a hydrolyzate of at least one alkoxy silane represented by following general formula (I) and (ii) a readily decomposable resin; $X_nSi(OR)_{4-n}$ (wherein X represents hydrogen, fluorine, C_{1-8} alkyl, fluoroalkyl, aryl, or vinyl; R represents hydrogen, C_{1-8} alkyl, aryl, or vinyl; and n is an integer of 0 to 3).

(19)日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(II)国際公開番号

WO 00/12640

発行日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(43)国際公開日 平成12年3月9日 (2000.3.9)

(51)Int.Cl.

C 09 D 183/04

5/25

H 01 L 21/312

H 05 K 3/46

識別記号

F 1

C 09 D 183/04

5/25

H 01 L 21/312

C

H 05 K 3/46

S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

出願番号 特願2000-567640(P2000-567640)
(21)国際出願番号 PCT/JP 99/04050
(22)国際出願日 平成11年7月28日(1999.7.28)
(31)優先権主張番号 特願平10-247430
(32)優先日 平成10年9月1日(1998.9.1)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平11-96367
(32)優先日 平成11年4月2日(1999.4.2)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(81)指定国 EP(DE, GB, NL), JP, KR, US

(71)出願人 触媒化成工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(72)発明者 中島昭
福岡県北九州市若松区北渡町13番2号 触
媒化成工業株式会社若松工場内
(72)発明者 小松通郎
福岡県北九州市若松区北渡町13番2号 触
媒化成工業株式会社若松工場内
(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (外3名)

(54)【発明の名称】 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

(57)【要約】

比誘電率が3以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性や
その他のプロセス適合性に優れた低密度膜を形成しうる
低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような
特質を備えたシリカ系低密度膜を有する低誘電率被膜付
基材を提供する。(1)シリカ微粒子と下記一般式
(1)で示されるアルコキシランの1種または2種以
上の加水分解物との反応物であるポリシロキサンと、
(11)易分解性樹脂とからなるポリマー組成物を含有
することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布
液。X_nSi(OR)_{4-n} (I) (式中、Xは水素
原子、フッ素原子、または炭素数1~8のアルキル基、
フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を
表し、Rは水素原子、または炭素数1~8のアルキル
基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、nは0
~3の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) シリカ微粒子と下記一般式 (I) で示されるアルコキシランの 1 種または 2 種以上の加水分解物との反応物であるポリシロキサンと、
 (ii) 易分解性樹脂とからなる
 ポリマー組成物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、nは0 ~ 3 の整数である。)

【請求項 2】 前記ポリマー組成物が、前記ポリシロキサンと前記易分解性樹脂とが分子鎖レベルで絡み合った相互貫入型ポリマー組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 3】 前記シリカ微粒子が、前記一般式 (I) で示されるアルコキシランの 1 種または 2 種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 4】 前記ポリシロキサンが、前記シリカ微粒子の表面に前記一般式 (I) で示されるアルコキシランの 1 種または 2 種以上の加水分解物を反応させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 5】 前記易分解性樹脂が、500°C以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより分解または揮散する樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 6】 前記易分解性樹脂が、ポリスチレン換算分子量として 500 ~ 5000 の数平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項7】前記ポリマー組成物が、

- (a) 平均粒径5～50nmのシリカ微粒子と、
- (b) 前記一般式(I)で示されるアルコキシランの1種または2種以上と
- (c) 水と相溶しない有機溶媒に溶解された易分解性樹脂溶液と

の混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、アルコキシランの接触加水分解反応を起こさせて得られたものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項8】前記ポリマー組成物を構成するポリシロキサン(A)と易分解性樹脂(B)との重量比(A/B)が、95/5～50/50(ポリシロキサンはSiO₂に換算)であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項9】ポリシロキサンの調製に用いられるシリカ微粒子(A)と前記一般式(I)で示されるアルコキシラン(B)の混合割合(A/B)が、SiO₂換算の重量比で、1/99～10/90であることを特徴とする請求項7または8に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項10】請求項1～9のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、得られた被膜を加熱処理した後、500°C以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより、該被膜中に含まれる前記ポリマー組成物または前記相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂を分解または揮散させて形成したシリカ系低密度膜を有することを特徴とする低誘電率被膜付基材。

【請求項11】前記シリカ系低密度膜中に含まれる空孔の平均空孔径が5nm以下であることを特徴とする請求項10に記載の低誘電率被膜付基材。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、比誘電率が3以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密度膜を形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような特質を備えたシリカ系低密度膜を有する低誘電率被膜付基材に関する。

背景技術

半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する0.25ミクロンルール以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大が懸念されている。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の比誘電率をできるだけ小さくすることが必要とされている。

上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にCVD法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

しかしながら、CVD法などの気相成長法では、得られるシリカ系被膜の比誘電率がフッ素ドープシリカ膜の3.5が限界と言われており、3以下のシリカ系被膜を形成することは難しいという問題がある。また、ポリアリール樹脂、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系樹脂などのCVD被膜やこれらの塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が2前後となるが、被塗布面との密着性が悪く、また微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪く、さらには耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの問題点もある。

さらにまた、従来から用いられているアルコキシランの部分加水分解物からなるシリカ系被膜形成用塗布液では、比誘電率が2.5前後の被膜が得られるが、被塗布面との密着性が悪いという問題点がある。

本発明者らは、シリカ微粒子とハロゲン化シランまたはその加水分解物との反応物を含有する低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が3以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカ

リ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れていることを見出し、この発明を出願している（特開平9—315812号公報参照）。

ところで、比誘電率が低い絶縁被膜を得る方法として、被膜を多孔質化（低密度化）して比誘電率を低下させることも提案されている。たとえば、特開平8—330300号公報では、5—ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、4—ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、キノンジアジド類、ジアゾニウム塩、アジド化合物、マレイン酸誘導体、アセト酢酸誘導体、ジアゾメルドラム誘導体、*t*—ブトキシ炭酸エステル誘導体、ポリブテンスルホン誘導体などのガス発生物質を溶解させた塗布液をSOG法により基材上に塗布し、さらにその塗布被膜を加熱または光照射することにより、該被膜を多孔質化して比誘電率3以下の絶縁膜を製造する方法が開示されている。

しかしながら、この特開平8—330300号公報に記載された塗布液では、3以下の比誘電率を有する絶縁膜は得られるものの、得られた被膜と基材との密着性や膜強度は、必ずしも満足しうる特性を有していなかった。また、本発明者らの研究によれば、低誘電率被膜を形成するために被膜をあまりに多孔質化すると、プラズマエッティングやレジスト剥離時の酸素プラズマによる膜質の劣化が引き起こされ、またこの劣化傾向は、空孔径の大きな多孔質膜（低誘電率シリカ系被膜）において顕著であることも判明した。

このような事情のもと、比誘電率が3以下と小さく、基材との密着性、膜強度に優れ、さらに耐酸素プラズマ性やエッティング加工性などのプロセス適合性にも優れた低密度絶縁膜を形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液の出現が望まれていた。

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が3以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密度膜を形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような特質を備えたシリカ系低密度膜を有する低誘電率被膜付基材を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明による低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i) シリカ微粒子と下記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの 1種または 2種以上の加水分解物との反応物であるポリシロキサンと、

(ii) 易分解性樹脂とからなる

ポリマー組成物を含有することを特徴としている。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、nは0～3の整数である。)

ここで、前記ポリマー組成物は、前記ポリシロキサンと前記易分解性樹脂とが分子鎖レベルで絡み合った相互貫入型ポリマー組成物であることが望ましい。

前記シリカ微粒子としては、前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたものが好ましい。

前記ポリシロキサンとしては、前記シリカ微粒子の表面に前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの1種または2種以上の加水分解物を反応させて得られたものが好ましい。

さらに、前記易分解性樹脂としては、500°C以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより分解または揮散する樹脂が好ましく、このような易分解性樹脂は、ポリスチレン換算分子量として500～50000の数平均分子量を有することが好ましい。

前記ポリマー組成物は、

(a) 平均粒径5～50nmのシリカ微粒子と、

(b) 前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの1種または2種以上と

(c) 水と相溶しない有機溶媒に溶解された易分解性樹脂溶液との混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、アルコキシランの接触加水分解反応を起こさせて得られたものが好ましい。

前記ポリマー組成物中のポリシロキサン (A) と易分解性樹脂 (B) との重量

比 (A/B) は、95/5~50/50 (ポリシロキサンは SiO₂に換算) であることが好ましい。

また、ポリシロキサンの調製に用いられるシリカ微粒子 (A) と前記一般式 (I) で示されるアルコキシラン (B) との混合割合 (A/B) が、SiO₂換算の重量比で、1/99~10/90 であることが好ましい。

本発明に係る低誘電率被膜付基材は、

以上の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、得られた被膜を加熱処理した後、500°C以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより、該被膜中に含まれる前記ポリマー組成物または前記相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂を分解または揮散させて形成したシリカ系低密度膜を有することを特徴としている。

さらに、本発明に係る低誘電率被膜付基材は、上記方法で形成されたシリカ系低密度膜中に含まれる空孔の平均空孔径が 5 nm 以下であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材について具体的に説明する。

[低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液]

本発明による低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i) 特定のポリシロキサンと、(ii) 易分解性樹脂とからなるポリマー組成物または相互貫入型ポリマー組成物を含有している。

[ポリシロキサン]

本発明では、ポリシロキサンとして、シリカ微粒子と下記一般式 (I) で示されるアルコキシランの 1 種または 2 種以上の加水分解物との反応物が用いられる。



(式中、X は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1~8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、R は水素原子、または炭素数 1~8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、n は 0~3 の整数である。)

シリカ微粒子

シリカ微粒子は、前記一般式（I）で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を水、有機溶媒およびアンモニアの存在下で加水分解・重縮合させる方法などにより得られる。このようなシリカ微粒子の調製法としては、前記の特開平9-315812号公報記載の方法や従来公知の方法を採用することができる。前記一般式（I）で示されるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類などがある。

シリカ微粒子の調製法をさらに詳細に説明すると、例えば、水—アルコール混合溶媒を攪拌しながら、この混合溶媒にアルコキシシランおよびアンモニア水を添加し、アルコキシシランの加水分解反応を起こさせる方法などがある。

この際、水は、アルコキシシランを構成するSi—OR基1モル当たり0.5

～50モル、好ましくは1～25モルとなるような量で用いられる。

またアンモニアは、アルコキシランをSiO₂に換算したときに、アルコキシラン1モルに対し、0.01～1モル、好ましくは0.05～0.8モルとなるような量で配合されることが望ましい。

アルコキシランの加水分解反応は、180°C以上、好ましくは200°C以上でオートクレーブなどの耐熱耐圧容器を用いて行うことが好ましい。さらに、この後、同一温度またはより高い温度で熟成することもできる。上記の反応温度および/または熟成温度は、高い方がアルコキシランの重縮合がより促進され、シリカ微粒子内部が緻密となる。このような温度で反応および/または熟成を行うと、シリカ微粒子がより一層緻密となり、粒子自体の吸湿性が低下すると同時に粒子表面の残留官能基も少なくなる。

また、例えば攪拌下の水—アルコール混合溶媒にエチレングリコールなどの高沸点の溶媒を添加して、アルコキシランの加水分解を行い、シリカ微粒子を生成、成長させてもよい。このような高沸点の溶媒をアルコキシランの加水分解時に添加しておくと、アルコキシ基のエステル交換反応が起こり、高沸点溶媒がシリカ粒子内部に取り込まれ、多孔質のシリカ微粒子が得られる。

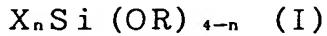
他のシリカ微粒子としては、アルカリ金属珪酸塩等をイオン交換、加水分解などによって得られるシリカゲルなども用いられる。さらには、アルミノケイ酸塩からなるゼオライトからアルミニウムを除去したような多孔質ゼオライトからなる微粒子も用いることができる。

本発明で用いられるシリカ微粒子は、その平均粒径が5～50nm、好ましくは10～50nmの範囲内にあることが望ましい。この範囲内にある粒径の微粒子であれば、均一な粒径のものでも粒径の異なる微粒子の2種類以上の混合物でもよい。また、球形であっても異形であってもよい。この粒径が5nm未満では、これより製造される塗布液の経時安定性が乏しくなり、一方、50nmを越えると、これより製造される塗布液から得られる被膜のマイクロフォトリソグラフィ工程での微細加工時に欠陥を生じやすい。

[ポリシリコサンの調製]

本発明で使用されるポリシリコサンは、上記シリカ微粒子と下記一般式(I)

で示されるアルコキシランの1種または2種以上を有機溶媒中に混合して、水および触媒の存在下でアルコキシランの加水分解反応を起こさせることにより得られる。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、nは0～3の整数である。)

前記一般式(I)で示されるアルコキシランとしては、前記シリカ微粒子で例示したものと同様のものが挙げられる。加水分解に使用されるアルコキシランは、シリカ微粒子調製時に使用したものと同じものであっても、異なるものであってもよい。

有機溶媒としては、前記シリカ微粒子の調製で例示したものと同様のものその他に、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類やトルエン、キシレン、メチレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸、または金属セッケンなどの水溶液中で酸性を示す化合物が挙げられる。

アルコキシランの加水分解反応に必要な水は、アルコキシランを構成するSi—OR基1モル当たり、通常、0.1～5モル、好ましくは0.1～2モルの量で用いられることが望ましい。また、触媒は、アルコキシラン1モル当たり0.001～1モルの量で添加されることが望ましい。

ポリシロキサンの調製に用いられるシリカ微粒子(A)と前記一般式(I)で示されるアルコキシラン(B)の混合割合(A/B)は、ともにSiO₂換算したときの重量比で、1/99～10/90、好ましくは1/99～5/95の範囲にあることが望ましい。この混合割合(A/B)が1/99未満ではシリカ微粒子の表面以外にも加水分解反応が進行し、得られるポリシロキサンの経時安定性が乏しくなることがある。また、この混合割合(A/B)が10/90よりも多いと、得られるポリシロキサンの結合力が弱くなり、十分な膜強度が保てない。

くなる傾向がある。

この工程での反応条件は特に制限されるものではないが、通常、約100°C以下、好ましくは80°C以下の温度で、攪拌しながら、通常0.5~5時間、好ましくは0.5~3時間かけて行うことが望ましい。

これにより、シリカ微粒子の表面にアルコキシランの加水分解物が反応したポリシロキサンが得られる。

しかし、このポリシロキサンの調製方法に関しては、上記に限定されるものではなく、特開平9-315812号公報記載の方法などで製造されたポリシロキサンを用いることもできる。

また、本発明では、後述するように、シリカ微粒子とアルコキシランと易分解性樹脂を用いた接触加水分解方法により、ポリシロキサンの調製工程を経ずに、直接本発明に係るポリマー組成物を製造することができる。

[易分解性樹脂]

本発明で使用される易分解性樹脂は、500°C以下の温度で熱処理、あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することにより分解または揮散する樹脂である。具体的には、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリオール系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

このような易分解性樹脂の数平均分子量は、ポリスチレン換算分子量として500~50000、好ましくは5000~30000であることが望ましい。この数平均分子量が50000より大きいと、分解後に被膜中に比較的大きな空孔が形成され、基材との密着不良、膜強度低下、エッチングガス成分のシミ込みやプラズマ照射による膜質劣化が起こりやすくなる傾向にある。また、数平均分子量が500より小さいと、低密度化が行えず、比誘電率を低くすることが難しくなる。

[ポリマー組成物]

本発明に係るポリマー組成物は、

前記(i)ポリシロキサンと、(ii)易分解性樹脂とからなる組成物である

なお、本発明において、このようなポリマー組成物は、ポリシロキサンと易分解性樹脂とが分子鎖レベルで絡み合い、その組成が均一化した相互貫入型ポリマー組成物であることが好ましい。

このようなポリマー組成物中のポリシロキサン (A) と易分解性樹脂 (B) との重量比 (A/B) は、95/5~50/50、好ましくは90/10~50/50 (ポリシロキサンは SiO_2 に換算) であることが好ましい。

また、このポリマー組成物は、ポリスチレン換算の数平均分子量が 500~50000、好ましくは 1000~30000 の範囲にあることが望ましい。

このようなポリマー組成物は、前記 (i) ポリシロキサンと、(ii) 易分解性樹脂とをケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、芳香族炭化水素類などの有機溶媒中で混合することによって調製することができる。この場合、この有機溶媒中には、必要に応じて前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの 1 種または 2 種以上を添加しておくことができる。

ポリシロキサンと易分解性樹脂とを混合した有機溶媒は、少量の水と酸触媒の存在下で、20~60°C の温度にて 1~6 時間、攪拌することが望ましい。これにより、ポリシロキサンの二次的な加水分解反応が易分解性樹脂骨格中で進行し、ポリシロキサンと易分解性樹脂とが均一に絡み合ったポリマー組成物が得られる。ただし、この方法においては、易分解性樹脂の種類などによっては均一に絡み合ったポリマー組成物が得られない場合がある。

また、ポリマー組成物は、シリカ微粒子とアルコキシシランと易分解性樹脂とを、相溶しない有機溶媒と水とを用いて接触加水分解反応することによって調製することができる。この調整方法によれば、相互貫入型ポリマー組成物を容易に形成することができる。

具体的には、

- (a) 平均粒径 5~50 nm のシリカ微粒子と、
- (b) 前記一般式 (I) で示されるアルコキシシランの 1 種または 2 種以上と
- (c) 水と相溶しない有機溶媒に溶解された易分解性樹脂溶液

との混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、アルコキシ

ランの接触加水分解反応を行って調製する方法である。

ここでシリカ微粒子（A）と一般式（1）で示されるアルコキシシラン（B）の混合割合（A／B）は、上述したように、 SiO_2 換算したときの重量比で、 $1/99 \sim 10/90$ 、好ましくは $1/99 \sim 5/95$ の範囲にあることが望ましく、また他の成分である易分解性樹脂は、前記のポリシロキサンと易分解性樹脂との重量比がポリマー組成物中で構成できるように混合することが望ましい。

この調製方法は、さらに具体的に述べれば、互いに相溶しない有機溶媒と水を溶媒として使用し、有機溶媒と水の界面で前記一般式（I）で示されるアルコキシシランの加水分解反応を行い、反応生成物である加水分解物を易分解性樹脂が溶解している有機溶媒層へ抽出するものである。

この方法では、シリカ微粒子を予め有機溶媒層へ分散させておくと、シリカ微粒子の表面で効率的にアルコキシシランの加水分解を進行させることができる。

また、シリカ微粒子として、前述の方法で得られた未精製のシリカ微粒子をそのまま用いてもよいが、あらかじめ限外濾過あるいは蒸留などの手段により精製しておくことが望ましい。

易分解性樹脂を溶解するために使用される有機溶媒としては、水と相溶しないものであれば特に制限されるものではないが、通常ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、芳香族炭化水素類などが使用される。具体的には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エチルエーテル、ブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。このうちメチルイソブチルケトンなどのケトン類を用いることが、シリカ微粒子の分散性や易分解性樹脂の溶解性などの観点から好ましい。

なお、有機溶媒の量は、溶媒および易分解性樹脂の種類によっても異なるが、易分解性樹脂を完全に溶解するのに充分な量であればよい。例えば、易分解性樹脂として酸化分解能を有するアクリル樹脂を用い、有機溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いた場合には、アクリル樹脂1重量部に対して1～10重量部のメチルイソブチルケトンを加えることが望ましい。この場合、易分解性樹脂の溶

解を容易にするために、有機溶媒はその沸点以下の温度に加熱してもよいが、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加して、接触加水分解反応を行う際には、操作温度以下に予め冷却しておくことが望ましい。

また、使用されるシリカ微粒子は、メチルイソブチルケトンやメチルエチルケトンなどの有機溶媒に単分散された状態で混合することが望ましい。アルコキシランは、そのままの状態で混合することができるが、同様にメチルイソブチルケトンなどの有機溶媒に溶解した状態で混合してもよい。この場合、シリカ微粒子の分散、アルコキシランの溶解および易分解性樹脂の溶解に用いられる有機溶媒は、相分離を起こさないものであれば、異なるものでも、同一のものであつてもよい。

接触加水分解に用いる水の量は、シリカ微粒子、前記一般式 (I) で示されるアルコキシラン、易分解性樹脂および有機溶媒からなる混合液 1 重量部に対して、0.1 重量部から 2 重量部、好ましくは 0.5 重量部から 1.5 重量部の割合となるように添加することが望ましい。この水の量が 0.1 重量部より少ないと、加水分解反応が非常に遅くなり、2 重量部より多いと、加水分解反応が早く、得られるポリシロキサンの経時安定性が乏しくなる傾向がある。

触媒としては、水溶液中で酸性を示す酸触媒が用いられ、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなどがある。この酸触媒の量は、選択された触媒の種類によつても異なるが、例えば前記の無機酸触媒を用いた場合には、シリカ微粒子、前記一般式 (I) で示されるアルコキシラン、易分解性樹脂および有機溶媒からなる混合液 1 重量部に対して、0.0001 重量部から 0.01 重量部、好ましくは 0.001 重量部から 0.01 重量部の割合となるように添加することが望ましい。この酸触媒の量が 0.0001 重量部より少ないと、加水分解反応が遅く、また逆に、0.01 重量部より多いと、加水分解反応が早く、得られるポリシロキサンの経時安定性が乏しくなる傾向がある。

水および酸触媒は、上記の条件で別々に加えてもよいが、これらを混合して酸触媒含有水溶液としてから加えることが望ましい。この場合、水と酸触媒との混合熱により温度上昇が起こる場合には、接触加水分解反応の操作温度以下に冷却

したのち用いることが望ましい。

接触加水分解反応は、上記のようなシリカ微粒子と一般式(I)で示されるアルコキシランと易分解性樹脂溶液とを混合した混合液に、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液を添加し、攪拌条件下で、約80°C以下、好ましくは50°C以下の温度で、0.5~5時間、好ましくは0.5~3時間かけて行うことが望ましい。なお、水と酸触媒または酸触媒含有水溶液は、少量ずつ上記の時間をかけて添加してもよいが、その全量を一度に混合液中に加えることが望ましい。

このような接触加水分解反応によって、シリカ微粒子の表面にアルコキシランの加水分解物が結合したポリシロキサンと易分解性樹脂からなる相互貫入型ポリマー組成物が形成される。

[塗布液の調製]

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、以上のようなポリマー組成物または相互貫入型ポリマー組成物を、有機溶媒中に5~30重量%、好ましくは10~2.5重量%の量で含有している。

有機溶媒としては、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、芳香族炭化水素類などの有機溶媒が特に制限無く使用することができる。

なお、本発明では、上記の方法で得られたポリマー組成物または相互貫入型ポリマー組成物を含む溶液をそのまま塗布液として使用してもよいが、有機溶媒層成分を分離し、ロータリーエバボレーターなどを用いて再度、メチルイソブチルケトンなどと溶媒置換を行って、前記加水分解反応で生成したアルコールや溶解している水、酸触媒などを除去した後、相互貫入型ポリマー組成物濃度を調製して使用することが望ましい。

さらにまた、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液には、充填剤が含まれていてもよく、充填剤としては、多孔質アルミナ、マイカ、カオリン、タルクなどが挙げられる。

[低誘電率シリカ系被膜付基材]

本発明に係る被膜付基材は、以上のような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材上に塗布したのち加熱し、被膜中に含まれる前記ポリマー組成物または前記相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂を分解または揮散させるこ

とによって得られる。

このような塗布液の塗布方法としては、スプレー法、スピンドルコート法、ディップコート法、ロールコート法、転写印刷法などの一般的な方法を採用することができる。塗布後の加熱温度は、50～200°C、好ましくは80～150°Cの範囲にあることが望ましい。また、この加熱は、被膜の膜厚などによって異なるが、1～10分をかけて窒素などの不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。上記の如きにして加熱処理を施すことによって、被膜中に含まれる樹脂成分の重合が進み硬化するとともに、加熱の過程で重合体の溶融粘度が低下して被膜のリフロー性が増大し、得られる被膜の平坦性が向上する。本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成すると、150°C程度まで低粘度によるリフロー性を維持することができる。このため基材表面の平坦性が一層向上した被膜が得られる。

この如きにして形成される低誘電率シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材やその目的によって異なるが、例えば、半導体装置におけるシリコン基板上では通常1000～2500Å程度であり、多層配線の配線層間の場合は通常3000～10000Åである。

被膜中に含まれる相互貫入型ポリマー組成物を構成する易分解性樹脂の分解または揮散は、熱処理あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマを照射することによって行われる。この場合、易分解性樹脂の分解は、酸化分解でもよく、また熱分解でもよい。

熱処理は、500°C以下の温度でかつ易分解性樹脂が揮散または分解する温度以上で行われる。熱処理は、前記塗布後の被膜を加熱した温度以上で行なうことが望ましい。また、この熱処理は、易分解性樹脂の種類や被膜の膜厚などによっても異なるが、10～30分をかけて行なうことが好ましい。この場合、熱処理温度が500°Cを越えると、半導体基板を構成するアルミニウム配線や銅配線などが酸化されたり、溶融したりして、該配線層に損傷を与えることがあるので、当該温度は500°C以下に保つことが望ましい。

熱処理によって、易分解性樹脂を酸化分解させる場合は、通常、酸素含有ガス雰囲気下で熱処理を行うことが望ましい。また、易分解性樹脂が揮発性の樹脂で

ある場合、熱処理は、易分解性樹脂が揮散する温度以上であれば、酸素含有ガス雰囲気下であっても、窒素などの不活性ガス雰囲気下であってもよい。

さらに、紫外線、赤外線、電子線、X線または酸素プラズマなどを照射して易分解性樹脂を分解する場合には、この樹脂を分解するのに必要な線量を必要時間、照射することが必要である。例えば、紫外線を照射する場合には、易分解性樹脂の種類や被膜の膜厚などによっても異なるが、10000mJの線量で、照射することが望ましい。

上記のような処理を施すことにより、10nm(100Å)以上の径の空孔を有しない低密度の低誘電率シリカ系被膜が形成される。このようなシリカ系被膜は、エッティング加工時にエッティングガス成分の空孔へのシミ込みや、プラズマ照射による膜質劣化がおこりにくく、さらにはその膜強度が高いという特性を有している。

なお、こうして得られた低密度膜をSEM法(Scanning electron microscope)およびBJH法(Barrett-Joyner-Halenda)により測定しても、10nm以上の径を有する空孔を観測することができなかつたので、極めて微細な空隙あるいは細孔からなる空孔が当該膜中に形成されていることを予測した。そこで、当該被膜中に含まれる空孔の平均空孔径をBJH法により測定したところ、その平均空孔径は10nm以下であり、高い被膜強度を有する被膜の平均空孔径は5nm以下であった。

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材の用途としては、具体的には半導体装置、液晶表示装置、位相シフタ付フォトマスクなどが挙げられ、特に半導体装置においては、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面あるいはPN接合部分などに上記の低誘電率被膜を形成した基材として使用される。

発明の効果

本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、比誘電率が3以下と小さく、しかもエッティング加工性などに優れた低密度絶縁膜を形成できる。

従来の塗布液のように、被膜形成成分として、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物あるいはシリカ系微粒子を含むものから、シリカ系被膜を形成しても、Si原子に結合した水素原子、フッ素原子、有機基あるいはシリ

力微粒子の粒子間空孔による被膜中のSi—O—Si結合の架橋密度の低減により、低誘電率被膜が得られるものの、官能基を有するシリカ系被膜は耐プラズマ性に乏しいため、エッティング加工時の膜質劣化が起こり、安定した低誘電率被膜が得られないことがある。また、被塗布面との密着性が悪いという欠点も有している。

これに対し、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液から低誘電率シリカ系被膜を形成すると、プラズマエッティングやレジスト剥離時の酸素プラズマによる膜質の劣化や被膜へのエッティングガス成分のシミ込みを避けることができる。

すなわち、本発明によれば、比誘電率が3以下と小さく、しかも耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れたシリカ系低密度膜を有する各種の低誘電率被膜付基材を提供することができる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【製造例】

シリカ微粒子の調製

(1) 純水139.1gとメタノール169.9gの混合溶液を60°Cに保持し、これにテトラエトキシシラン(エチルシリケートー28、多摩化学工業製)の水・メタノール溶液2982.5g(水/メタノールの重量比が2/8である混合液2450gにテトラエトキシシラン532.5gを加えたもの)と0.25重量%濃度のアンモニア水5-9-6-4gを同時に5-2時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で3時間熟成した。その後、限外濾過法で未反応のテトラエトキシシラン、メタノールおよびアンモニアを除去すると同時に純水を加えて、精製した。シリカ濃度5重量%に調整後、オートクレーブ内にて300°Cの温度で10時間、縮合反応を行い、その後、両性イオン交換樹脂(AG-501、Bio-Rad社製)で精製して、平均粒径30nmのシリカ微粒子分散液を得た。

(2) 上記のシリカ微粒子分散液を5重量%濃度に調整し、10倍量のメチルイ

ソブチルケトン(MIBK)を添加し、ロータリーエバボレーターで溶媒置換を行い、シリカ濃度5重量%、水分0.5重量%のMIBK分散液を得た。

被膜形成用塗布液の調製

(1) 上記のようにして得られたシリカ微粒子のMIBK分散液と、トリエトキシシランとを、表1に記載されたような所定の割合でMIBKに溶解したアクリル樹脂のMIBK溶液に混合して100gの混合液を得た。このアクリル樹脂の数平均分子量は、22190であった。

次いで、0.01重量%濃度の硝酸含有水溶液100gを前記混合液中に一度に加えて、500rpmの速度で攪拌しながら、20℃の温度で約1時間、トリエトキシシランの加水分解を行った。その後、MIBK層を分離し、ロータリーエバボレーターを用いて再度、メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加水分解反応により生成したアルコールや溶解した水分(硝酸を含む)を完全に除去して、シリカ濃度が20重量%である被膜形成用塗布液①~⑦を調製した。

(2) また、特開平9—315812号公報の実施例1の方法で被膜形成用塗布液⑧(シリカ微粒子とトリエトキシシランの加水分解物を反応させたもの)および特開平8—330300号公報の実施例1の方法で被膜形成用塗布液⑨(日立化成(株)製の有機SOG用材料に3,3'ジメトキシ-4,4'—ジアジドジフェニルからなるガス発生物質を加えたもの)を調製した。

表1

塗布液	ホリシロキサン/アクリル樹脂 混合割合 (X/Y)	ホリシロキサン/アクリル樹脂 [(X+Y)/Z]
①	2/98	70/30
②	5/95	70/30
③	8/92	70/30
④	5/95	90/10
⑤	5/95	50/50
⑥	5/95	40/60
⑦	15/85	70/30
⑧	90/10	—
⑨	—	—

表中、Xはシリカ微粒子の重量、Yはアルコキシランの重量を示す(ともにSiO₂換算)。
また、Zはアクリル樹脂の重量を示す。

[実施例1]

シリカ系被膜付基材

上記のようにして調製した被膜形成用塗布液①~⑦を、それぞれ6インチのシリコンウェハー(基材)にスピンドルコート法で塗布し、窒素ガス雰囲気下、150°Cの温度で3分間加熱した。その後、酸素含有ガス(窒素ガスに5容量%の酸素を加えたもの)雰囲気下、400°Cの温度で30分間、熱処理して被膜を形成した。

得られた被膜の膜厚は、いずれも5000Åであった。これらのシリカ系被膜の比誘電率(水銀プローブ法、周波数1MHz)、酸素プラズマ照射前後の被膜の水分吸着量変化(TDS法: Thermal Desorption Mass Spectroscopy)、被膜強度(セバスチャン強度試験機)、およびシリカ系被膜中に含まれる空孔の平均空孔径(BJH法: Barrett-Joyner-Halenda Method)を測定した。

結果を表2に示す。

[比較例1]

シリカ系被膜付基材

上記のようにして調製した被膜形成用塗布液⑧、⑨を用いて、実施例1と同様にシリカ系被膜付基材を作製した。

また、実施例1と同様に、得られたシリカ系被膜の比誘電率、耐酸素プラズマ性、被膜強度、およびシリカ系被膜中に含まれる空孔の平均空孔径を測定した。

結果を表2に示す。

表2(実施例)

	比誘電率	水分吸着量	被膜強度(Mpa)	平均空孔径(nm)
塗布液①	2.2	少	70以上	2.9
塗布液②	2.1	少	70以上	3.0
塗布液③	2.3	少	70以上	3.1
塗布液④	2.8	少	70以上	2.1
塗布液⑤	1.9	少	70以上	4.8
塗布液⑥	1.7	少	20	7.0
塗布液⑦	2.3	少	16	9.0

表2(比較例)

	比誘電率	水分吸着量	被膜強度(Mpa)	平均空孔径(nm)
塗布液⑧	2.1	多	18	18
塗布液⑨	2.5	多	21	15

表2からも明らかなように、本発明による塗布液①~⑤を用いた場合には、比誘電率が3以下の被膜が得られ、さらに酸素プラズマ照射後の被膜の水分吸着量もかなり低いレベルにあった。

また、易分解性樹脂を多く加えた塗布液⑥については、比較的大きな径からなる空孔を有する被膜が形成され、またシリカ微粒子を多く含む塗布液⑦については、比較的大きな径からなる空孔を有し、かつポリシロキサンの結合力が弱い被膜が形成されるので、いずれも被膜の強度低下を示したが、水分吸着量に関しては低いレベルにあった。これに対して、塗布液⑧および⑨を用いた場合には、比誘電率3以下の被膜が得られるものの、酸素プラズマ照射後の被膜の水分吸着量はかなり高いレベルにあった。

さらに、SEM法およびBJH法により、本発明による塗布液①~⑤を用いて得られた被膜の空孔を評価したところ、10nm以上の径からなる空孔は存在していないことがわかった。しかし、本発明による塗布液⑥および⑦を用いて得られた被膜では、10nm以上の径からなる空孔が一部、認められた。また、被膜中に含まれる空孔の平均空孔径をBJH法により測定したところ、70Mpa以上の被膜強度を有する被膜は、当該平均空孔径が5nm以下であることを示した。

以上から、本発明による低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いれば、耐酸素プラズマ性やその他のプロセス適合性に優れた低密度膜を有する低誘電率被膜付基材を提供できることが判明した。

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/04050	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl* C09D183/04, C09D5/25, H01L21/312, H05K3/46			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl* C09D183/00, C09D5/25, H01L21/312			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名前、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
P, X	JP, 10-279885, A (株式会社日板研究所) 20.10月. 1988(20.10. 88) [表1]、特に実施例6参照 (アミーなし)	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が引挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に発展を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当衆者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>			
国際調査を完了した日 20.10.98	国際調査報告の発送日 02.11.99		
国際調査機関の名称及びて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権利のある項目) 大久保元治 二日	4V	8828
電話番号 03-3581-1101 内線 3483			

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/04050
C (块き) 引用文書の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-315812, A (触媒化成工業株式会社) 9.12月. 1997(09. 12. 97) & WO, 97/35939, A1 & EP, 890623, A1	1-11
Y	JP, 3-263476, A (触媒化成工業株式会社) 22.11月. 1991(22. 11. 91) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 7-66188, A (触媒化成工業株式会社) 10.3月. 1995(10. 03. 95) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 8-283661, A (日本曹達株式会社) 29.10月. 1996(29. 10. 96) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 61-103967, A (マル・ペント・ケモ・バイオ・ミク・ペ・シユンクテク・ハブンク) 22.5月. 1986(22. 05. 86) & DE, 3537626, A1	1-11
Y	JP, 5-315319, A (触媒化成工業株式会社) 26.11月. 1993(26. 11. 93) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 5-263045, A (触媒化成工業株式会社) 12.10月. 1993(12. 10. 93) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 63-137972, A (日本合成ゴム株式会社) 9.6月. 1988(09. 06. 88) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 7-330468, A (株式会社日板研究所) 19.12月. 1995(19. 12. 95) 特許請求の範囲、【0015】-【0017】、【表1】、特に 組成物H参照 (アミーなし)	1-11
Y	JP, 61-283671, A (住友ペーライト株式会社) 13.12月. 1986(13. 12. 86) 特許請求の範囲、p. 2右上第15行-左下第2行 (アミーなし)	1-11
Y	JP, 58-37062, A (藤倉電線株式会社) 4.3月. 1983(04. 03. 83) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 57-105463, A (住友化学工業株式会社) 30.6月. 1982(30. 06. 82) (アミーなし)	1-11
Y	JP, 53-48946, A (新日本製鉄株式会社) 2.5月. 1978(02. 05. 78) 特許請求の範囲、p. 3左上第17行-右上欄第第9行 (アミーなし)	1-11
Y	JP, 47-50440, B1 (ヨーニング・グラス・リース) 18.12月. 1972(18. 12. 72) 特許請求の範囲、p. 2第4欄第6-25行 & GB, 1213837, A & US, 3575916, A & CA, 889363, A1 & US, 3666551, A & FR, 1605037, A1	1-11
A	WO, 96/00758, A1 (日立化成工業株式会社) 11.1月. 1996(11. 01. 96) & AU, 9534600, B & EP, 768352, A1	1-11
A	JP, 10-140047, A (東レ・タ・コーニング・ティコーン株式会社) 26.5月. 1998 (26. 05. 98) (アミーなし)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/04050
関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 9-283514, A (ニ-株式会社) 31.10月. 1997(31.10.97) (アミーなし)	1-11
A	JP, 7-252420, A (東レ・タコニク・シリコン株式会社) 3.10月. 1995 (03.10.95) (アミーなし)	1-11
A	JP, 5-179202, A (住友化学工業株式会社) 20.7月. 1993(20.07. 93) (アミーなし)	1-11
A	JP, 4-323264, A (古川電気工業株式会社) 12.11月. 1992(12.11. 92) (アミーなし)	1-11
A	JP, 3-243676, A (住友電気工業株式会社) 30.10月. 1991(30.10. 91) 特に実施例6 (アミーなし)	1-11
A	JP, 3-41175, A (信越化学工業株式会社) 21.2月. 1991(21.02.91) & US, 5219921, A	1-11
A	JP, 1-144504, A (藤倉電線株式会社) 6.6月. 1989(06.06.89) (アミーなし)	1-11
A	JP, 57-63708, A (トーレ・シリコン株式会社) 17.4月. 1982(17.04.82) & EP, 49980, A1 & US, 4431701, A & CA, 1169935, A1 & DE, 3170735, C1	1-11
A	JP, 49-14960, B1 (富士高分子工業株式会社) 11.4月. 1974(11. 04.74) (アミーなし)	1-11
A	JP, 48-74779, A (株式会社日立製作所) 8.10月. 1973(08.10.73) (アミーなし)	1-11
A	JP, 47-50440, B1 (ヨーニング・グラス・ワークス) 18.12月. 1972(18.12.72) (アミーなし)	1-11

(注) この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項（実用新案法第48条の13第2項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。